

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-320784

(43)Date of publication of application : 08.12.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

(21)Application number : 06-108365

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.05.1994

(72)Inventor : ASAKA EMI
MORI TATSUO
CHIKAYAMA KOICHI
KOSHIBA NOBUHARU

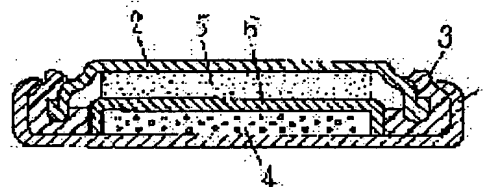
(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve charge-discharge cycle life characteristic by using a lithium-titanium oxide as active material in a negative electrode, and using Li_2MnO_3 as active material in a positive electrode.

CONSTITUTION: Manganese dioxide and lithium hydroxide are mixed in a mole ratio of 1:2, and subjected to a prescribed thermal treatment, whereby Li_2MnO_3 is provided. The active material powder of Li_2MnO_3 , carbon black as conductive agent, and a fluorine resin dispersion as binder are mixed in a weight ratio of 8.8:6:6 to form a positive electrode mix. This is pressurized and molded into a pellet, and then dried under dry atmosphere to form a positive electrode 4. Anatase titanium dioxide and lithium hydroxide are mixed together in an atom ratio of 5:4 followed by baking to provide $\text{Li}_4.3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ powder. Carbon black as conductive agent and the binder are mixed thereto in a prescribed weight ratio to form a negative electrode mix, which is pressurized and molded into a pellet, and dried to form a negative electrode 5.

Metal Li is cladded to a negative electrode case 2, and an electrolyte is injected thereto, whereby the Li is reacted and stored.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.11.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-320784

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/02	B			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-108365

(22) 出願日 平成6年(1994)5月23日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 浅香 えみ

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 森 辰男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 近山 浩一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

最終頁に続く

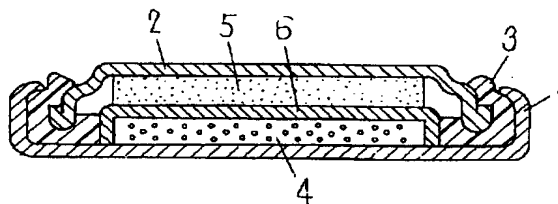
(54) 【発明の名称】 非水電解液リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 充放電サイクル寿命特性や高温保存特性に優れた非水電解液リチウム二次電池を提供するものである。

【構成】 Li_2MnO_3 、または LiMnO_2 を活物質として用いた正極4と、リチウムを吸蔵した $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、または LiTi_2O_4 を活物質として用いた負極5とからなるものである。

1...正極ケース
2...負極ケース
3...絶縁パッキング
4...正極
5...負極
6...セパレータ



【特許請求の範囲】

【請求項 1】スピネル型構造のリチウム-チタン酸化物を活物質として用いた負極と、 Li_2MnO_3 または LiMnO_2 を活物質として用いた正極と、非水電解液とからなる非水電解液リチウム二次電池。

【請求項 2】リチウム-チタン酸化物が、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ である請求項 1 記載の非水電解液リチウム二次電池。

【請求項 3】非水電解液の溶質として LiPF_6 、または $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いる請求項 2 記載の非水電解液リチウム二次電池。

【請求項 4】リチウム-チタン酸化物が LiTi_2O_4 である請求項 1 記載の非水電解液リチウム二次電池。

【請求項 5】非水電解液の溶質として LiPF_6 、または $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いる請求項 4 記載の非水電解液リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、正、負極に遷移金属酸化物を用いる非水電解液リチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非水電解液リチウム二次電池の正極活物質としては、五酸化バナジウムやマンガン酸化物、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガンスピネルなど、数多くの物質が検討されており、電池として適当な充放電サイクル寿命、電圧、容量が得られ、実用段階に入っているものもある。

【0003】一方、負極としてはリチウム金属やリチウム合金が検討されている。しかしながら、これらの負極を用いた場合には、負極板上にリチウムがデンドライト状に析出したり微細化することによって寿命が著しく短縮される傾向にあった。その後、リチウムを吸蔵・放出する炭素材料を用いた負極が登場し、電池の充放電サイクル特性が、大幅に向上している。

【0004】これに対して、特開平 02-49364 号公報には負極に遷移金属酸化物を用いる試みがなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の電池では充放電サイクル寿命特性、高温保存特性が充分ではなかった。

【0006】本発明は、このような課題を解決するものであり、正、負極に遷移金属酸化物を用いる非水電解液リチウム二次電池において、充放電サイクル寿命特性等を向上させることができる組み合わせの正、負極を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液二次電池は、 Li_2MnO_3 、または LiMnO_2 を活物質と

して用いた正極と、リチウムを吸蔵した $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、または LiTi_2O_4 を活物質として用いた負極とを組み合わせたものである。

【0008】

【作用】 Li_2MnO_3 は二酸化マンガンをリチウム塩との混合物を加熱処理することにより得ることができ、リチウム基準で 3V 級の電圧を有し、1mol あたり 0.3~1.0 電子の容量を得ることができ、充放電時の可逆性に優れ、安価に製造できることが特徴である。また負極に用いるリチウム-チタン酸化物は $\text{Li}_{(1+x)}\text{Ti}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($x=-0.2\sim 0.3$) で表わされ、代表的なものに $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ や LiTi_2O_4 があるが、これらはリチウム基準で 1.5V 前後の電圧を有し、理論的には 1mol あたり 1 電子相当の容量を得ることができる。したがって、この Li_2MnO_3 を用いた正極と前記リチウム-チタン酸化物を用いた負極を組み合わせることにより、1.5V 前後の電圧を得ることになる。

【0009】また、電解液としてはプロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC) などの高粘度溶媒に、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、1, 2-ジエトキシエタン (DEE)、ジエチルカーボネート (DEC) などの低粘度溶媒を混合した混合溶媒に、溶質として LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などを溶解して用いると良い。

【0010】電池特性には充放電特性のほか、保存特性や耐過充電特性、耐過放電特性などがあるが、これらを考慮して電解液を選定する必要がある。充放電特性や保存特性の向上のためには、 LiPF_6 や $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を溶質として用いると良い。

【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0012】(実施例 1) 二酸化マンガンを水酸化リチウムを 1:2 のモル比で混合した後、空気中にて 400℃で 15 時間加熱処理することによって、 Li_2MnO_3 を得た。得られた Li_2MnO_3 の活物質粉末と、導電剤としてカーボンブラック、結着剤としてフッ素樹脂ディスパージョンを 88:6:6 の重量比で混合して正極合剤とし、この正極合剤を 2ton/cm²で直径 16mm のペレットに加圧成型した後、水分 1% 以下のドライ雰囲気中、250℃で 24 時間乾燥して正極とした。

【0013】一方、負極は次のように作製した。まず、アナターゼ型二酸化チタンと水酸化リチウムを原子比 5:4 の割合で混合し、これらを 900℃で 15 時間焼成し、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 粉末を得た。

【0014】この粉末に導電剤としてカーボンブラック、結着剤としてフッ素樹脂ディスパージョンを 85:8:7 の重量比で混合して負極合剤とし、この負極合剤を 2ton/cm²で直径 16mm のペレットに加圧成

3

型した後、水分1%以下のドライ雰囲気中、250℃で乾燥して負極とした。

【0015】図1に前記正極と負極を用いて組み立てたコイン型リチウム二次電池の断面図を示す。1、2はそれぞれステンレス鋼製の正、負極のケースであり、3はポリプロピレン製の絶縁パッキングである。4は Li_2MnO_3 からなる正極であり、5はリチウムを吸蔵させた $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ からなる負極である。リチウム金属を負極ケースにあらかじめ圧着し、ついで前記負極を接触させて電解液を注入するとリチウムが $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ と反応し、リチウムが $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ に吸蔵される。6はポリプロピレン製の不織布からなるセパレータである。電解液はプロピレンカーボネートと1、2-ジメトキシエタンの混合溶媒に LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の各溶質を溶解したものをを用いた。電池寸法は、直径20.0mm、厚さ2.0mmとした。

【0016】このようにして本発明の電池A、B、C、D、Eを得た。

(実施例2) オキシ水酸化マンガン($\gamma\text{-MnOOH}$)と水酸化リチウムを1:1のモル比で混合した後、窒素気流中で450℃15時間加熱処理することによって LiMnO_2 を得た。得られた LiMnO_2 の活物質粉末と、導電剤としてカーボンブラック、結着剤としてフッ素樹脂ディスパージョンを88:6:6の重量比で混合して正極合剤とし、この正極合剤を2ton/cm²で直径16mmのペレットに加圧成型した後水分1%以下のドライ雰囲気中250℃で24時間乾燥して正極とした。

【0017】一方、負極は次のように作製した。まず、二酸化チタンと炭酸リチウムとを水素気流中において800~950℃で焼成して LiTi_2O_4 粉末を得た。

【0018】この粉末に導電剤としてカーボンブラック、結着剤としてフッ素樹脂ディスパージョンを85:8:7の重量比で混合して負極合剤とし、この負極合剤を2ton/cm²で直径16mmのペレットを加圧成型した後、水分1%以下のドライ雰囲気中250℃で乾燥して負極とした。

【0019】そして、これらの正、負極を用い、その他の電池構成は実施例1と同様にした。

【0020】また、電解液も同様とし、溶質として LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いたものをそれぞれ本発明の電池F、G、H、I、Jとした。

【0021】実施例1の結果について図2、3、4に示す。図2は電流2mAでの放電特性であるが、電圧変化は2Vから1Vの範囲で20mAhの容量が得られ、その中でも電池A、D、Eが特に良好であった。

【0022】図3は電流2mAで電圧2.4Vから1Vの間で充放電させたときの充放電サイクル寿命特性であ

4

る。図3に示したように、電池A、D、Eは100サイクル以上の寿命を示した。

【0023】図4は放電特性及び充放電サイクル特性の良好であった電池A、D、Eについて、60℃の高温雰囲気下で20日間保存した後、室温中で電流2mAで電圧2.4Vまで充電し、電流2mAで電圧1Vまで放電したときの放電特性を示す。電池E、Dは充電による容量回復性が高く、特にEが高かった。一方、電池Aは劣化が大きかった。これらの結果から放電特性、充放電サイクル特性及び高温保存特性のすべてに良好なものは溶質として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、または LiPF_6 を用いたものであり、特に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いたものが優れていた。

【0024】次に、実施例2の結果について図5、6、7に示す。図5は電流2mAでの放電特性であるが、電圧変化は2Vから1Vの範囲で20mAhの容量が得られ、電池F、I、Jが特に良好であった。

【0025】図6は電流2mAで電圧2.4Vから1Vの間で充放電させたときの充放電サイクル寿命特性である。

【0026】図7は放電特性及び充放電サイクル特性の良好であった電池F、I、Jについて60℃の高温雰囲気下で20日間保存した後、室温中で電流2mAで電圧2.4Vまで充電し、電流2mAで電圧1Vまで放電したときの放電特性を示す。電池I、Jは充電による容量回復性が高く、特に電池Jが高かった。一方、電池Fは劣化が大きかった。これらの結果から放電特性、充放電サイクル特性及び高温保存特性のすべてに良好なものは溶質として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、または LiPF_6 を用いたものであり、特に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いたものが優れていた。

【0027】なお、本実施例では正極に Li_2MnO_3 を用い、負極に $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ を用いる組み合わせと、正極に LiMnO_2 を用い、負極に LiTi_2O_4 を用いる組み合わせを示したが、これ以外に正極として Li_2MnO_3 と LiMnO_2 のいずれか一方を選び、負極に $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ と LiTi_2O_4 のいずれか一方を選んでそれぞれを組み合わせても同様の効果が得られた。

【0028】

【発明の効果】以上のように、本発明の非水電解液二次電池は、 Li_2MnO_3 、または LiMnO_2 を活物質として用いた正極と、リチウムを吸蔵した $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、または LiTi_2O_4 を活物質として用いた負極とからなり、特に LiPF_6 、または $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を溶質とする非水電解液を用いたものは、放電特性、充放電サイクル寿命特性および高温保存特性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコイン型リチウム二次電池の断面図

【図2】正極活物質に Li_2MnO_3 を用い、負極活物質

5

に $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ を用いた本発明のリチウム二次電池の放電特性図

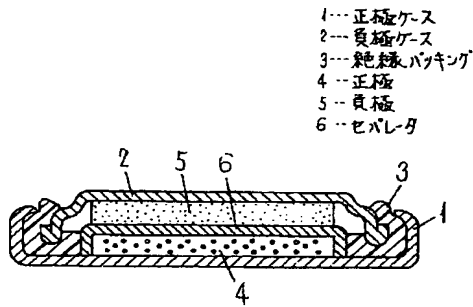
【図3】同電池の充放電サイクル寿命の特性図

【図4】同電池の高温保存後の放電特性図

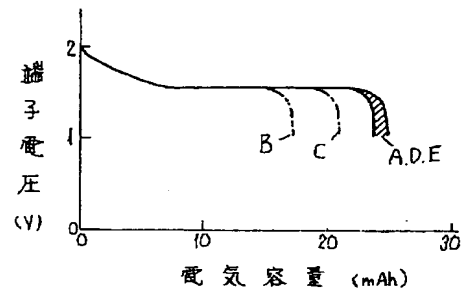
【図5】正極活物質に LiMnO_2 を用い、負極活物質に LiTi_2O_4 を用いた本発明のリチウム二次電池の放電特性図

【図6】同電池の充放電サイクル寿命の特性図

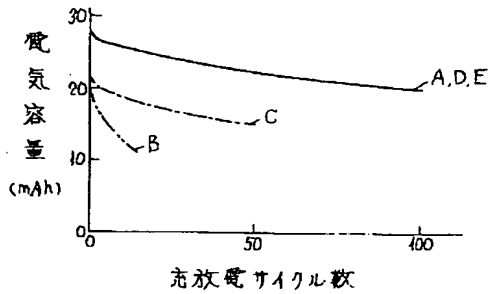
【図1】



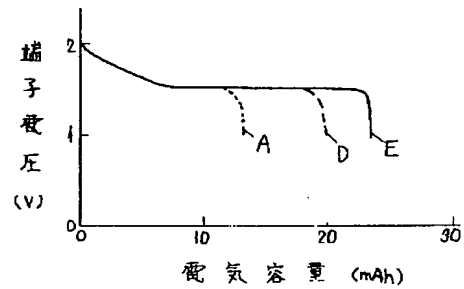
【図2】



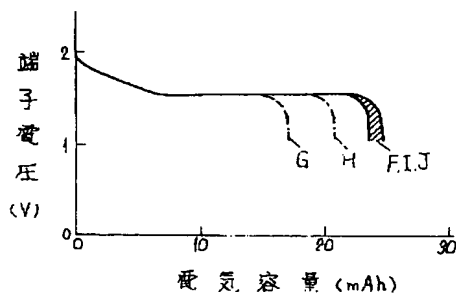
【図3】



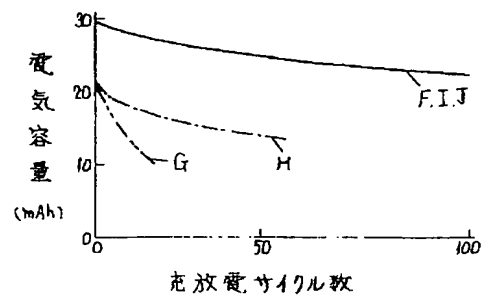
【図4】



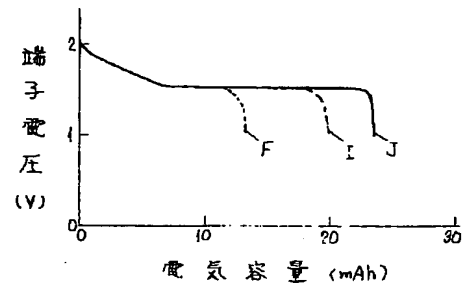
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 小柴 信晴
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内